

(11)特許出願公開番号

特開2002-256062

(P2002-256062A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

(51) Int.Cl.:

識別記号

FI

テ-マ-ト* (参考)

C O 8 G 59/68

C O 8 G 59/68

4 J 0 3 6

G O 3 C 3/00

560 :

G 0 3 C 3/00

5 6 0 Z

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 13 頁)

(21)出願番号

特願2001-56834(P2001-56834)

(22) 出題日

平成13年3月1日(2001.3.1)

(71)出願人 000215903

帝人製機株式会社

東京都港区西新橋三丁目3番1号

(72)発明者 萩原 恒夫

東京都港区西新橋 3-3-1 帝人製機株式会社内

(74) 代理人 100093377

弁理士 辻 良子 (外1名)

Fターム(参考) 4J036 AB01 AB07 AD08 AD11 AE07

EA01 EA02 EA03 EA04 FA10

FA11 GA26 HA01

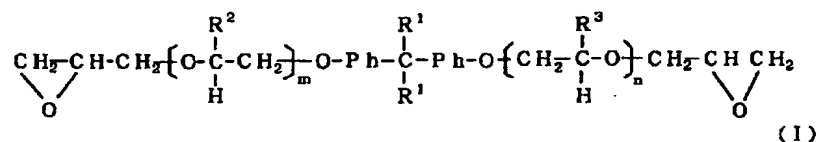
(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 保存安定性、特に高温下での保存安定性に優れ、活性エネルギー線による硬化感度が高く、造形精度、耐水性、耐湿性、力学的特性等に優れる光硬化物（光造形物等）を生産性良く製造できる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の提供。

*【解決手段】 カチオン重合性有機化合物(a)、ラジカル重合性有機化合物(b)、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤(c)及び活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤(d)を含有し、且つカチオン重合性有機化合物(a)の一部として、下記的一般式(I)；

【化 5】

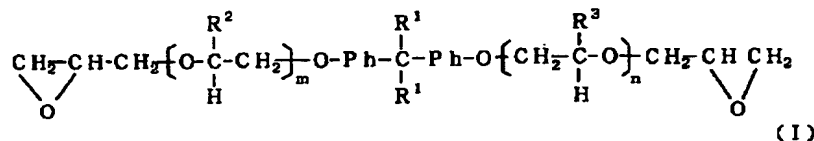


(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はメチル基又は水素原子、 m 及び n は1～15の整数を示す。)で表されるジエポキ

シ化合物を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カチオン重合性有機化合物 (a)、ラジカル重合性有機化合物 (b)、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤 (c) および活性エネルギー線感受*



(式中、R¹、R²およびR³はそれぞれ独立してメチル基または水素原子を示し、mおよびnはそれぞれ独立して1～15の整数を示す。)で表されるジエポキシ化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 上記の一般式 (I) で表されるジエポキシ化合物が、一般式 (I) においてmおよびnがそれぞれ独立して1～10のジエポキシ化合物である請求項 1 に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 カチオン重合性有機化合物 (a) の全質量に対する一般式 (I) で表されるジエポキシ化合物の割合が1～50質量%である請求項 1 または 2 に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】 カチオン重合性有機化合物 (a) の30～99質量%が、2個以上のエポキシ基を有する脂環族ポリエポキシ化合物からなる請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】 カチオン重合性有機化合物 (a) がエポキシ化合物から主としてなり、ラジカル重合性有機化合物 (b) が (メタ) アクリレート系化合物から主となる請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】 オキセタン基を有する化合物を、カチオン重合性有機化合物 (a) 100質量部に対して、1～100質量部の割合で含有する請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】 光学的立体造形用樹脂組成物である請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、保存安定性および経時安定性に優れていて、高温下で長期間保存しても粘度の上昇が少なく、しかも光等の活性エネルギー線による硬化感度が高く、光等の活性エネルギー線の照射により、寸法精度、造形精度、耐水性、耐湿性、力学的特性に優れた光学的立体造形物などの硬化物を、円滑に生産性良く製造することのできる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、三次元CADに入力されたデータ

*性ラジカル重合開始剤 (d) を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、カチオン重合性有機化合物 (a) の一部として、下記の一般式 (I) ;

【化 1】

に基づいて液状の光硬化性樹脂組成物を立体的に光学造形する方法が、金型などを作製することなく目的とする立体造形物を良好な寸法精度で製造し得ることから、広く採用されるようになっており、特開昭56-144478号公報において光硬化性樹脂に必要量の光エネルギーを供給することによって立体造形物を得る方法が開示され、更に特開昭60-247515号公報により基本的実用方法が提案された。その後、同様の技術または改良された技術が、特開昭62-35966号公報、特開平1-204915号公報、特開平2-113925号公報、特開平2-145616号公報、特開平2-153722号公報、特開平3-15520号公報、特開平3-21432号公報、特開平3-41126号公報等に開示されている。

【0003】光学的立体造形法の代表的な例としては、容器に入れた液状光硬化性樹脂の液面に所望のパターンが得られるようにコンピューターで制御された紫外線レーザーを選択的に照射して所定厚みを硬化させ、ついで該硬化層の上に1層分の液状樹脂を供給し、同様に紫外線レーザーで前記と同様に照射硬化させ、連続した硬化層を得る積層操作を繰り返すことによって最終的に立体造形物を得る方法を挙げることができる。この光学的立体造形方法は、形状のかなり複雑な造形物をも容易に且つ比較的短時間に得ることが出来るため、近年特に注目を集めている。

【0004】光学的造形などに用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に対しては、活性エネルギー線による硬化感度が高いこと、造形物の解像度が良く造形精度に優れていること、硬化時の体積収縮率が小さいこと、硬化物の力学的特性が優れていること、自己接着性が良いこと、酸素雰囲気下での硬化特性が良いこと、低粘度であること、耐水性や耐湿性に優れており、経時的に水分や湿分の吸収が少なく寸法安定性に優れていることなどの種々の特性が要求される。光造形等に用いられる樹脂組成物としては、従来、アクリレート系光硬化性樹脂組成物、ウレタンアクリレート系光硬化性樹脂組成物、エポキシ系光硬化性樹脂組成物、エポキシアクリレート系光硬化性樹脂組成物、ビニルエーテル系光硬化性樹脂組成物が知られている。これらの中で、エポキシ系光硬化性樹脂組成物は、硬化物の寸法精度が良好であることから最近特に注目されている。

【0005】しかし、エポキシ系光硬化性樹脂組成物は光照射により生成するカチオンで反応が進むため、反応速度が遅く、造形に時間がかかりすぎることが指摘されている。そこで、反応速度を上げるために、エポキシ化合物などのカチオン重合性有機化合物と共にラジカル重合性有機化合物を含有させた光硬化性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、カチオン重合性有機化合物およびラジカル重合性有機化合物を含む光硬化性樹脂組成物は、カチオン重合性有機化合物を単独で含む光硬化性樹脂組成物に比べて光硬化時間はある程度短縮されるが、その一方で保存安定性および経時安定性が十分ではなく、保存中に粘度上昇を生ずることがある。特に、高温下では、短時間のうちの粘度が急激に上昇して流動性を失い、もはや光造形などに使用不能になり易い。そのため、温度の高い地域や夏期には、光硬化性樹脂組成物を冷却したり、冷所に保存する必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、活性エネルギー線による硬化感度に優れていて活性エネルギー線の照射したときに速やかに硬化させることができ、その一方で保存安定性や経時安定性に優れていて、長期間保存しても、特に高温下に長期保存しても、粘度の上昇が少なく、光造形などに使用可能な流動状態を保持することのできる、取り扱い性に優れた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供することである。さらに、本発明の目的は、上記した特性と併せて、解像度、造形精度、寸法精度、力学的特性、外観等に優れた光造形物等の硬化物を円滑に得ることのできる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供することである。

【0007】

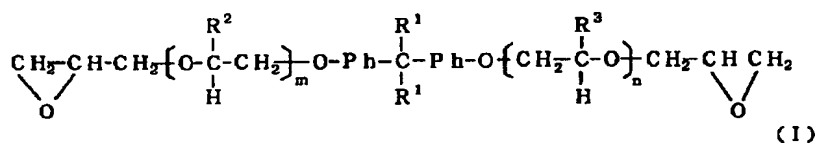
【課題を解決するための手段】上記の課題を解決すべく本発明者は鋭意検討を重ねてきた。その結果、カチオン重合性有機化合物、ラジカル重合性有機化合物、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤および活性エネルギー

*ギー線感受性ラジカル重合開始剤を用いてなる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物において、カチオン重合性有機化合物の一部として、ビスフェノール類に基づく特定のジエポキシ化合物を用いると、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の保存安定性、経時安定性が改善され、特に高温下で長期保存しても粘度の上昇が少なく、流動性を保持して、光造形などのような活性エネルギー線を用いる成形加工等に円滑に用い得ることを見出した。さらに、本発明者らは、カチオン重合性有機化合物の一部として該特定のジエポキシ化合物を用いてなる前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を活性エネルギー線照射して硬化した際には、解像度、造形精度、寸法精度、力学的特性、外観等に優れた光硬化物（光造形物等）が得られることを見出した。また、本発明者らは、カチオン重合性有機化合物の一部として該特定のジエポキシ化合物を用いてなる前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に更にオキセタンモノアルコール化合物やポリオキセタンなどのオキセタン基を有する化合物を添加すると、その保存安定性、経時安定性を良好に保ちながら、活性エネルギー線に対する硬化感度を向上させることができ、活性エネルギー線を照射した際には目的とする光硬化物を短縮された造形時間で製造し得ること、また光造形時の寸法精度が向上することを見出し、それらの種々の知見に基づいて本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、(1) カチオン重合性有機化合物 (a)、ラジカル重合性有機化合物 (b)、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤 (c) および活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤 (d) を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、カチオン重合性有機化合物 (a) の一部として、下記の一般式 (I) ;

【0009】

【化2】



(式中、R¹、R²およびR³はそれぞれ独立してメチル基または水素原子を示し、mおよびnはそれぞれ独立して1～15の整数を示す。)で表されるジエポキシ化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物である。

【0010】そして、本発明は、(2) 上記の一般式 (I) で表されるジエポキシ化合物が、一般式 (I) においてmおよびnがそれぞれ独立して1～10のジエポキシ化合物である前記 (1) の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物；(3) カチオン重合性有機化合物 (a) の全質量に対する一般式 (I) で表されるジエポキシ化

40 合物の割合が1～50質量%である前記 (1) または (2) の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物；(4) カチオン重合性有機化合物 (a) の30～99質量%が、2個以上のエポキシ基を有する脂環族ポリエポキシ化合物からなる前記 (1)～(3) のいずれかの活性エネルギー線硬化性樹脂組成物；(5) カチオン重合性有機化合物 (a) がエポキシ化合物から主としてなり、ラジカル重合性有機化合物 (b) が(メタ)アクリレート系化合物から主としてなる前記 (1)～(4) のいずれかの活性エネルギー線硬化性樹脂組成物；および、50 (6) オキセタン基を有する化合物を、カチオン重合

性有機化合物 (a) 100質量部に対して、1~100質量部の割合で更に含有する前記(1)~(5)のいずれかの活性エネルギー線硬化性樹脂組成物；を好ましい態様として包含する。

【0011】本発明の上記(1)~(6)の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、光学的立体造形用樹脂組成物として特に好ましく用いられ、したがって、本発明は、(7) 光学的立体造形用樹脂組成物である前記(1)~(6)の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を包含する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説明する。本発明で用いるカチオン重合性有機化合物(a)は、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤(c)の存在下に活性エネルギー線を照射したときに、重合反応および/または架橋反応を生ずる有機化合物である。なお、本明細書でいう「活性エネルギー線」とは、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波などのような活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化させ得るエネルギー線をいう。

【0013】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物で用いるカチオン重合性有機化合物(a)は、カチオン重合性有機化合物(a)の一部として、前記の一般式(I)で表されるジエポキシ化合物[以下「ジエポキシ化合物(I)」]といふことがある]を含有することが必要である。前記の一般式(I)において、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立してメチル基または水素原子である。 R^1 、 R^2 および R^3 のすべてがメチル基であることが、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の保存安定性、経時安定性、特に高温下での保存安定性および経時安定性が良好になる点から好ましい。一般式(I)において R^1 、 R^2 および R^3 がメチル基または水素原子以外の基であるジエポキシ化合物は、カチオン重合性有機化合物(a)の一部として用いても、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の保存安定性、経時安定性の改善は得られず、保存中に、特に保存中に高温にさらされると活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の粘度が上昇して流動性が失われ易い。

【0014】また、前記の一般式(I)において、mおよびnは1~15の整数である。一般式(I)においてmおよびnが0であるか又は15よりも大きい整数であるジエポキシ化合物は、カチオン重合性有機化合物(a)の一部として用いても、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の保存安定性、経時安定性の向上効果がないか又は小さく、保存中に、特に保存中に高温にさらされると活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の粘度が上昇して流動性が失われ易い。本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の保存安定性、経時安定性の点から、一般式(I)において、mおよびnが1~10の整数であるジエポキシ化合物(I)が好ましく用いられ、mおよび

nが1~5の整数であるジエポキシ化合物(I)がより好ましく用いられる。

【0015】ジエポキシ化合物(I)の使用量は、カチオン重合性有機化合物(a)やラジカル重合性有機化合物(b)の種類、使用割合などに応じて調整し得るが、一般には、ジエポキシ化合物(I)をも含めたカチオン重合性有機化合物(a)の全質量に基づいて、1~50質量%であることが好ましく、1~25質量%であることがより好ましい。ジエポキシ化合物(I)の使用量が1質量%未満であると、ジエポキシ化合物(I)を用いたことによる保存安定性や経時安定性の改善効果が十分ではなく、一方50質量%を超えると反応性の低下や物性の低下を招き易く、好ましくない。

【0016】本発明では、チオン重合性有機化合物(a)として、その一部としてジエポキシ化合物(I)を含む限りは、活性エネルギー線を照射したときにカチオン重合し得る有機化合物のいずれもが使用できる。本発明で用い得るカチオン重合性有機化合物(a)の代表例としては、エポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物などを挙げることができ、これらのカチオン重合性有機化合物は単独で使用しても、または2種以上を併用してもよい。

【0017】本発明で用い得るカチオン重合性有機化合物(a)の具体例としては、

(1) 脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、芳香族エポキシ樹脂などのエポキシ化合物；

(2) トリメチレンオキシド、3, 3-ジメチルオキセタン、3, 3-ジクロロメチルオキセタン、3-メチル、3-フェノキシメチルオキセタン、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼンなどのオキセタン化合物、テトラヒドロフラン、2, 3-ジメチルテトラヒドロフランのようなオキソラン化合物、トリオキサン、1, 3-ジオキサラン、1, 3, 6-トリオキサシクロオクタンのような環状エーテルまたは環状アセタール化合物；

(3) β -プロピオラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の環状ラクトン化合物；

(4) エチレンスルフィド、チオエピクロロヒドリン等のチラン化合物；

(5) 1, 3-プロピンスルフィド、3, 3-ジメチルチエタンのようなチエタン化合物；

(6) エチレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、3, 4-ジヒドロピラン-2-メチル(3, 4-ジヒドロピラン-2-カルボキシレート)、トリエチレングリコールジビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；

(7) エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル化合物；

10

20

30

40

50

(8) ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエンのようなエチレン性不飽和化合物；
 がなどを挙げることができる。

【0018】上記した中でも、本発明では、カチオン重合性有機化合物(a)として、エポキシ化合物が好ましく用いられ、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物がより好ましく用いられる。特に、本発明では、カチオン重合性有機化合物(a)として、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する脂環式ポリエポキシ化合物が好ましく用いられ、カチオン重合性有機化合物(a)の30~99質量%、特に50~90質量%が前記脂環族ポリエポキシ化合物からなることが好ましい。カチオン重合性有機化合物(a)として該脂環族ポリエポキシ化合物を30~99質量%、特に50~90質量%の割合で含むものを用いると、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物のカチオン重合速度、厚膜硬化性、解像度、紫外線透過性などが一層良好になり、しかも活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の粘度が低くなって光造形などの活性エネルギー線硬化操作が円滑に行われるようになり、さらに得られる硬化物(光造形物等)の体積収縮率が一層小さくなる。

【0019】カチオン重合性有機化合物(a)として好ましく用いられる前記した脂環族エポキシ樹脂としては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル、或いはシクロヘキセンまたはシクロペンテン環含有化合物を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化して得られるシクロヘキセンオキシサイドまたはシクロペンテンオキシサイド含有化合物などを挙げることができる。より具体的には、脂環族エポキシ樹脂として、例えば、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スビロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサノメタジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキシサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジエポキシ、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシルなどを挙げることができる。

【0020】また、カチオン重合性有機化合物(a)として用い得る上記した脂肪族エポキシ樹脂としては、例えば、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキ

サイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどを挙げることができる。より具体的には、例えば、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキシサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルなどを挙げることができる。さらに、前記のエポキシ化合物以外にも、例えば、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アミノ油、エポキシ化ポリブタジエンなどを挙げることができる。

【0021】また、カチオン重合性有機化合物(a)として用い得る上記した芳香族エポキシ樹脂としては、例えば少なくとも1個の芳香核を有する1価または多価フェノールのモノまたはポリグリシジルエーテル、フェノールアルキレンオキシサイド付加体のモノまたはポリグリシジルエーテルを挙げることができる。具体的には、例えば、ビスフェノールAやビスフェノールFのモノまたはジグリシジルエーテル、ビスフェノールAやビスフェノールFのアルキレンオキシサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって得られる、ジエポキシ化合物(I)以外のグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキシサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

【0022】本発明では、カチオン重合性有機化合物(a)として、上記したエポキシ化合物の1種または2種以上を用いることができ、上述のように、特に、カチオン重合性有機化合物(a)の全質量に基づいて、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物を30質量%以上の割合で含むエポキシ化合物が好ましく用いられる。

【0023】本発明では、上記したカチオン重合性有機化合物(a)と共にラジカル重合性有機化合物(b)を用いる。本発明で使用するラジカル重合性有機化合物(b)は、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤(d)の存在下に紫外線やその他の活性エネルギー線を

10

20

30

40

50

照射したときに重合および／または架橋する有機化合物である。本発明では、ラジカル重合性有機化合物 (b) として、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤 (d) の存在下に活性エネルギー線を照射したときに重合反応および／または架橋反応を生ずる化合物のいずれもが使用できる。ラジカル重合性有機化合物 (b) の代表例としては、(メタ) アクリレート系化合物、不飽和ポリエステル化合物、アリルウレタン系化合物、ポリチオール化合物などを挙げることができ、これらのラジカル重合性有機化合物は単独で使用しても、または2種以上を併用してもよい。そのうちでも、本発明ではラジカル重合性有機化合物 (b) として、1分子中に少なくとも1個の(メタ) アクリル基を有するアクリル系化合物が好ましく用いられ、具体例としては、エポキシ化合物と(メタ) アクリル酸との反応生成物、アルコール類の(メタ) アクリル酸エステル、ウレタン(メタ) アクリレート、ポリエステル(メタ) アクリレート、ポリエーテル(メタ) アクリレートなどを挙げることができる。

【0024】上記したエポキシ化合物と(メタ) アクリル酸との反応生成物としては、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物および／または脂肪族エポキシ化合物と、(メタ) アクリル酸との反応により得られる(メタ) アクリレート系反応生成物を挙げることができる。前記した(メタ) アクリレート系反応生成物のうちでも、芳香族エポキシ化合物と(メタ) アクリル酸との反応により得られる(メタ) アクリレート系反応生成物が好ましく用いられ、具体例としては、ビスフェノールAやビスフェノールSなどのビスフェノール化合物またはそのアルキレンオキサイド付加物とエピクロルヒドリンなどのエポキシ化剤との反応によって得られるグリシジルエーテルを、(メタ) アクリル酸と反応させて得られる(メタ) アクリレート、エポキシノボラック樹脂と(メタ) アクリル酸を反応させて得られる(メタ) アクリレート系反応生成物などを挙げることができる。

【0025】また、上記したアルコール類の(メタ) アクリル酸エステルとしては、分子中に少なくとも1個の水酸基をもつ芳香族アルコール、脂肪族アルコール、脂環族アルコールおよび／またはそれらのアルキレンオキサイド付加体と、(メタ) アクリル酸との反応により得られる(メタ) アクリレートを挙げることができる。より具体的には、例えば、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、ラウリル(メタ) アクリレート、ステアリル(メタ) アクリレート、イソオクチル(メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ) アクリレート、イソボルニル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリエチ

レングリコールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、前記したジオール、トリオール、テトラオール、ヘキサオールなどの多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物の(メタ) アクリレートなどを挙げることができる。そのうちでも、アルコール類の(メタ) アクリレートとしては、多価アルコールと(メタ) アクリル酸との反応により得られる1分子中に2個以上の(メタ) アクリル基を有する(メタ) アクリレートが好ましく用いられる。また、前記した(メタ) アクリレート化合物のうちで、メタクリレート化合物よりも、アクリレート化合物が重合速度の点から好ましく用いられる。

【0026】また、上記したウレタン(メタ) アクリレートとしては、例えば、水酸基含有(メタ) アクリル酸エステルとイソシアネート化合物を反応させて得られる(メタ) アクリレートを挙げることができる。前記水酸基含有(メタ) アクリル酸エステルとしては、脂肪族2価アルコールと(メタ) アクリル酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有(メタ) アクリル酸エステルが好ましく、具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレートなどを挙げることができる。また、前記イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのような1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物が好ましい。

【0027】さらに、上記したポリエステル(メタ) アクリレートとしては、水酸基含有ポリエステルと(メタ) アクリル酸との反応により得られるポリエステル(メタ) アクリレートを挙げることができる。また、上記したポリエーテル(メタ) アクリレートとしては、水酸基含有ポリエーテルとアクリル酸との反応により得られるポリエーテルアクリレートを挙げることができる。

【0028】また、本発明では、活性エネルギー線感受性カチオン重合開始剤(c) (以下単に「カチオン重合開始剤(c)」ということがある)として、活性エネルギー線を照射したときにカチオン重合性有機化合物のカチオン重合を開始させ得る重合開始剤のいずれも使用できる。そのうちでも、カチオン重合開始剤(c)としては、活性エネルギー線を照射したときにルイス酸を放出するオニウム塩が好ましく用いられる。そのようなオニウム塩の例としては、特公昭52-14277号公報に記載されている第VIIa族元素の芳香族スルホニウム塩、特公昭52-14278号公報に記載されているVIa族元素の芳香族オニウム塩、特公昭52-14279

号公報に記載されている第V a族元素の芳香族オニウム塩などを挙げることができる。より具体的には、例えば、テトラフルオロホウ酸トリフェニルフェナシルホスホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルホルホニウム、ビスー〔4- (ジフェニルスルフォニオ) フェニル〕スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート、ビスー〔4- (ジ4'-ヒドロキシエトキシフェニルスルフォニオ) フェニル〕スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート、ビスー〔4- (ジフェニルスルフォニオ) フェニル〕スルフィドビスジヘキサフルオロフォスフェート、テトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウムなどを挙げることができる。本発明では、カチオン重合開始剤(c)として、上記したようなカチオン重合開始剤のうちの1種または2種以上を用いることができる。そのうちでも、本発明では芳香族スルホニウム塩がより好ましく用いられる。また、本発明では、反応速度を向上させる目的で、カチオン重合開始剤と共に必要に応じて光増感剤、例えばベンゾフェノン、ベンゾインアルキルエーテル、チオキサントンなどを用いてもよい。

【0029】本発明では、活性エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤(d) (以下単に「ラジカル重合開始剤(d)」ということがある)として、活性エネルギー線を照射したときにラジカル重合性有機化合物のラジカル重合を開始させ得る重合開始剤のいずれもが使用でき、例えば、ベンジルまたはそのジアルキルアセタール系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンゾインまたはそのアルキルエーテル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物などを挙げることができる。

【0030】具体的には、ベンジルまたはそのジアルキルアセタール系化合物としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどを挙げることができる。また、アセトフェノン系化合物としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシメチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノンなどを挙げることができる。そして、ベンゾイン系化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインノルマルブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどを挙げることができる。また、ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラースケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベ

ンゾフェノンなどを挙げることができる。そして、チオキサントン系化合物としては、例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどを挙げることができる。本発明では、1種または2種以上のラジカル重合開始剤を所望の性能に応じて配合して使用することができる。

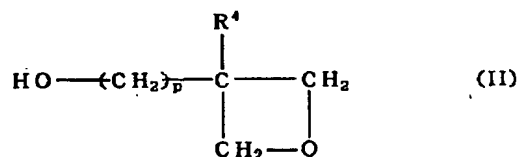
【0031】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、組成物の粘度、反応速度、造形速度、得られる造形物などの硬化物の寸法精度、力学的特性などの点から、カチオン重合性有機化合物(a)とラジカル重合性有機化合物(b)を、カチオン重合性有機化合物:ラジカル重合性有機化合物の質量比で、90:10~30:70の割合で含有していることが好ましく、80:20~40:60の割合で含有していることがより好ましい。

【0032】また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、カチオン重合性有機化合物(a)およびラジカル重合性有機化合物(b)の合計質量に対して、カチオン重合開始剤(c)を1~10質量%およびラジカル重合開始剤(d)を0.5~10質量%の割合で含有していることが好ましく、カチオン重合開始剤(c)を2~6質量%およびラジカル重合開始剤(d)を1~5質量%の割合で含有していることがより好ましい。

【0033】さらに、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ジエポキシ化合物(I)を一部として含む上記したカチオン重合性有機化合物(a)、ラジカル重合性有機化合物(b)、カチオン重合開始剤(c)およびラジカル重合開始剤(d)と共に、オキセタン基を有する化合物を含有することが好ましい。本発明で好ましく用いられるオキセタン基を有する化合物としては、1分子中にオキセタン基を1個以上有し且つアルコール性水酸基を1個有する化合物、特に下記的一般式(II)で表されるオキセタンモノアルコール化合物;

【0034】

【化3】

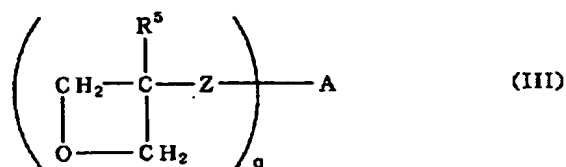


(式中、R'はアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、pは1~6の整数を示す。)

および/または1分子中にオキセタン基を2個以上有し且つアルコール性水酸基を持たない化合物、特に下記的一般式(III)で表されるポリオキセタン化合物;

【0035】

【化4】



(式中、R⁵は水素原子、フッ素原子、アルキル基、フルオロアルキル基、アリアル基またはアラルキル基を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、qは2以上の整数を示し、Aは2価以上の有機基を示す。)を挙げる

【0036】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、オキセタンモノアルコール、特に上記の一般式

(II)で表されるオキセタンモノアルコール化合物〔以下「オキセタンモノアルコール(II)」〕ということがある〕を含有している場合は、耐水性、耐湿性、力学的特性に優れる寸法精度の高い光硬化物(光造形物など)を、高い反応速度および造形速度、良好な造形精度で、生産性良く製造することができる。オキセタンモノアルコール(II)を示す上記の一般式(II)において、R⁴の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなど炭素数1~10のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、メチルフェニル、ナフチルなどのアリアル基、ベンジル、β-フェニルエチル基などのアラルキル基を挙げることができる。そのうちでも、R⁴は、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどの低級アルキル基であることが好ましい。また、上記の一般式(II)において、pは1~6の整数であり、1~4の整数であることが好ましい。

【0037】オキセタンモノアルコール化合物(II)の具体例としては、3-ヒドロキシメチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-ノルマルブチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-ベンジルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシブチル-3-メチルオキセタンなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。そのうちでも、入手の容易性などの点から、オキセタンモノアルコール(II)として、3-ヒドロキシメチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタンが好まし

く用いられる。

【0038】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、オキセタンモノアルコール化合物、特にオキセタンモノアルコール(II)を含有する場合は、その含有量は、カチオン重合性有機化合物(a)100質量部に対して、0.5~50質量部であることが好ましく、1~25質量部であることがより好ましく、2~15質量部であることが更に好ましい。オキセタンモノアルコール化合物の含有量が多すぎると、反応が進み過ぎて分子量の低下を招くため、得られる光硬化物(光造形物等)の機械的物性が低下し、しかも耐水性、耐湿性、耐熱性などが低下することがある。

【0039】また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、1分子中にオキセタン基を2個以上有し且つアルコール性水酸基を持たないオキセタン化合物、特に上記の一般式(III)で表されるポリオキセタン化合物〔以下「ポリオキセタン(III)」〕ということがある〕を含有する場合は、得られる光硬化物(光造形物等)の寸法精度が一層高いものとなる。

【0040】ポリオキセタン(III)を示す上記の一般式(III)において、R⁵の例としては、水素原子、フッ素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルなど炭素数1~10のアルキル基、1個または2個以上のフッ素で置換されたフルオロメチル、フルオロエチル、フルオロプロピル、フルオロブチル、フルオロペンチル、フルオロヘキシルなどの炭素数1~6のフルオロアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、メチルフェニル、ナフチルなどのアリアル基、ベンジル、β-フェニルエチルなどのアラルキル基、フリル基を挙げることができる。そのうちでも、R⁵は、水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの低級アルキル基であることが好ましい。また、qは2~4の整数であることが好ましい。そして、Aの価数はqの数と同じであり、例えば、炭素数1~12のアルキレン基、フェニレン基、ビスフェノール残基のような2価のアリーレン基、ジオルガノポリシロキシ基、3価または4価の炭化水素基などを挙げることができる。1分子中に2個以上のオキセタン基をもつ化合物の好適な例としては、1,4-ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕ベンゼン、1,4-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ブタンなどを挙げることができる。

【0041】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、ポリオキセタン化合物を含有する場合は、その含有量は、カチオン重合性有機化合物(a)100質量部に対して、0.5~50質量部であることが好ましく、1~25質量部であることがより好ましい。ポリオキセタン化合物の含有量が多すぎると、物性の低下を招くことがある。本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物

は、オキセタンモノアルコール化合物とポリオキセタン化合物のいずれか一方のみを含有していてもまたは両方を含有していてもよいし、或いは両者を含有していてもよい。本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物がオキセタンモノアルコール化合物とポリオキセタン化合物の両方を含有する場合は、両者の合計含有量が、カチオン重合性有機化合物 (a) 100質量部に対して1~100質量部であることが好ましく、1~50質量部であることがより好ましく、2~25質量部であることが更に好ましい。

【0042】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、顔料や染料等の着色剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、充填剤（シリカ、ガラス粉、セラミックス粉、金属粉等）、改質用樹脂などの1種または2種以上を適量含有していてもよい。

【0043】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は光学的立体造形、光学的立体造形以外の活性エネルギー線を用いる成形、被覆材料、塗料などの各種用途に用いることができ、そのうちでも光学的立体造形用樹脂組成物として好適に用いられる。

【0044】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて光学的に立体造形を行うに当たっては、従来既知の光学的立体造形方法および装置のいずれもが使用できる。好ましく採用され得る光学的立体造形法の代表例としては、液状をなす本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に所望のパターンを有する硬化層が得られるように活性エネルギー線を選択的に照射して硬化層を形成し、次いでこの硬化層に未硬化の液状活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を供給し、同様に活性エネルギー光線を照射して前記の硬化層と連続した硬化層を新たに形成する積層操作を繰り返すことによって最終的に目的とする立体的造形物を得る方法を挙げることができる。その際の活性エネルギー線としては、上述のように、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波などを挙げることができる。そのうちでも、300~400nmの波長を有する紫外線が経済的な観点から好ましく用いられ、その際の光源としては、紫外線レーザー（例えばArレーザー、He-Cdレーザーなど）、水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、蛍光灯などを使用することができる。そのうちでも、レーザー光源が、エネルギーレベルを高めて造形時間を短縮でき、しかも集光性に優れていて高い造形精度を得ることができる点から、好ましく採用される。

【0045】本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を光学的立体造形分野に用いる場合は、その応用分野は特に制限されないが、代表的な応用分野としては、設計の途中で外観デザインを検証するためのモデル、部品の機能性をチェックするためのモデル、鋳型を制作するための樹脂型、金型を制作するためのベースモデル、試

作金型用の直接型などを挙げることでできる。特に、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、精密な部品のモデルの作成に威力を発揮することができる。より具体的には、例えば、精密部品、電気・電子部品、家具、建築構造物、自動車用部品、各種容器類、鋳物などのモデル、母型、加工用などの用途に有効に用いることができる。

【0046】

【実施例】以下に実施例によって本発明について具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって制約されるものではない。例中「部」は質量部を意味する。

【0047】《実施例1》

(1) 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート1570部、ビスフェノールAビス（プロピレングリコールグリシジルエーテル）エーテル〔新日本理化学社製「リカレジン」BPO-20E〕；上記の一般式(I)におけるR¹、R²およびR³がメチル基で、mおよびnが1であるジエポキシ化合物〕300部、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル（新日本理化学社製「リカレジンHBE-100」）200部、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシジエトキシ）フェニル〕プロパン（新中村化学工業株式会社製「NKエステルA-BPE-4」）500部、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート（新中村化学工業株式会社製「ATM-4P」）400部、ジシクロペンタジエニルジアクリレート（新中村化学工業株式会社製「A-DCP」）300部および3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン30部を混合して20~25℃で約1時間攪拌して混合物を調製した（混合物の総質量3300部）。

(2) 上記(1)で得られた混合物3300部に、紫外線を遮断した環境下に、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（バンティコ社製「イルガキュア-104」；光ラジカル重合開始剤）45部およびビス〔4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート（光カチオン重合開始剤）60部を添加し、完全に溶解するまで温度25℃で約1時間混合攪拌して、光硬化性樹脂組成物（活性エネルギー線硬化性樹脂組成物）を製造した。この光硬化性樹脂組成物の粘度は25℃で300m・Paであった。

【0048】(3) 上記(2)で得られた光硬化性樹脂組成物の一部を採取して容器に入れ、紫外線の遮蔽環境下に、80℃の恒温槽に収容して粘度安定性を調べたところ、17日目まで粘度の上昇が殆どなく、18日目から粘度が増加し、21日目に攪拌が困難になった。

(4) また、上記(2)で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて、超高速光造形システム（帝人製機株式会社製「SOLIFORM500B」）を使用して、水冷Arレーザー光（出力500mW；波長333、351、364nm）を表面に対して垂直に照射して、照射エネ

ルギー20~30mJ/cm²の条件下に、スライスピッチ(積層厚み)0.05mm、1層当たりの平均造形時間2分で光学的立体造形を行って、JIS K7113に準拠したダンベル状試験片を作製した。

【0049】(5) 上記(4)で得られた試験片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の良好な造形物であった。また、上記(4)で得られた試験片の引っ張り特性(引張強度、引張伸度および引張弾性率)および曲げ特性(曲げ強度および曲げ弾性率)をJIS K7113に準じて測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。さらに、上記(4)で得られた試験片の表面硬度(ショアD硬度)をJIS K6253デュロメータ法により測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

(6) さらに、上記(2)で得られた光硬化性樹脂組成物の硬化感度(重合速度)を調べるために、上記(2)で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて上記(4)で使用した超高速光造形システムを使用して、照射エネルギーを変化させて、1層当たりの平均造形時間2分で光造形を行ったところ、最小硬化エネルギー(臨界硬化エネルギーEc)および硬化深度は下記の表1に示すとおりであった。

【0050】《比較例1》

(1) ビスフェノールAビス(プロピレングリコールグリシジルエーテル)エーテルを使用しなかった以外は、実施例1の(1)と同様に行って混合物を調製した(混合物の総質量3000部)。

(2) 上記(1)で得られた混合物3000部に、紫外線を遮断した環境下に、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(バンティコ社製「イルガキュア104」;光ラジカル重合開始剤)45部およびビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート(光カチオン重合開始剤)60部を添加し、完全に溶解するまで温度25℃で約1時間混合攪拌して、光硬化性樹脂組成物(活性エネルギー線硬化性樹脂組成物)を製造した。この光硬化性樹脂組成物の粘度は25℃で270mPaであった。

(3) 上記(2)で得られた光硬化性樹脂組成物の一部を採取して容器に入れ、紫外線の遮蔽環境下に、80℃の恒温槽に収容して粘度安定性を調べたところ、3日目に粘度が急激に上昇して攪拌が困難になった。

(4) また、上記(2)で得られた光硬化性樹脂組成物を使用して、実施例1の(4)におけるのと同じ超高速光造形システムを使用して実施例1の(4)と同様にして光学的立体造形を行って、JIS K7113に準拠したダンベル状試験片を作製した。

【0051】(5) 上記(4)で得られた試験片の引っ張り特性(引張強度、引張伸度および引張弾性率)および曲げ特性(曲げ強度および曲げ弾性率)をJIS K7113に準じて測定したところ、下記の表1に示す

とおりであった。さらに、上記(4)で得られた試験片の表面硬度(ショアD硬度)をJIS K6253デュロメータ法により測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

(6) さらに、上記(2)で得られた光硬化性樹脂組成物の硬化感度(重合速度)を調べるために、上記

(2)で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて上記した(4)で使用した超高速光造形システムを使用して、照射エネルギーを変化させて、1層当たりの平均造形時間2分で光造形を行ったところ、最小硬化エネルギー(臨界硬化エネルギーEc)および硬化深度は下記の表1に示すとおりであった。

【0052】《実施例2》

(1) 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート1500部、ビスフェノールAビス(プロピレングリコールグリシジルエーテル)エーテル[新日本理化学社製「リカレジンBPO-20E」;上記の一般式(I)におけるR¹、R²およびR³がメチル基で、mおよびnが1であるジエポキシ化合物]150部、2,2-ビス[4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン(新中村化学工業株式会社製「NKエステルA-BPE-4」;エチレンオキサイド単位4モル付加)500部、ビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジアクリレート(新中村化学工業株式会社製「NKエステルA-BPE-20」;エチレンオキサイド単位20モル付加)400部、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート(新中村化学工業株式会社製「ATM-4E」)300部およびジシクロペンタジエニルジアクリレート(新中村化学工業株式会社製)300部を混合して20~25℃で約1時間攪拌して混合物を調製した(混合物の総質量3150部)。

(2) 上記(1)で得られた混合物3150部に、紫外線を遮断した環境下に、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー社製「イルガキュア104」;光ラジカル重合開始剤)60部、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート(光カチオン重合開始剤)90部および遠心分離60部を添加し、完全に溶解するまで温度25℃で約2時間混合攪拌して、光硬化性樹脂組成物(活性エネルギー線硬化性樹脂組成物)を製造した。この光硬化性樹脂組成物の粘度は25℃で350mPaであった。

【0053】(3) 上記(2)で得られた光硬化性樹脂組成物の一部を採取して容器に入れ、紫外線の遮蔽環境下に、80℃の恒温槽に収容して粘度安定性を調べたところ、14日目まで粘度の上昇が殆どなく、15日目から粘度が増加し、16日目に攪拌が困難になった。

(4) また、上記(2)で得られた光硬化性樹脂組成物を使用して、実施例1の(4)におけるのと同じ超高速

速光造形システムを使用して実施例1の(4)と同様にして光学的立体造形を行って、JIS K7113に準拠したダンベル状試験片を作製した。

【0054】(5) 上記(4)で得られた試験片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の良好な造形物であった。上記(4)で得られた試験片の引っ張り特性(引張強度、引張伸度および引張弾性率)および曲げ特性(曲げ強度および曲げ弾性率)をJIS K7113に準じて測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。さらに、上記(4)で得られた試験片の表面硬度(ショアD硬度)をJISK6253デュロメータ法により測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

(6) さらに、上記(2)で得られた光硬化性樹脂組成物の硬化感度(重合速度)を調べるために、上記

(2)で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて上記した(4)で使用した超高速光造形システムを使用して、照射エネルギーを変化させて、1層当たりの平均造形時間2分で光造形を行ったところ、最小硬化エネルギー(臨界硬化エネルギーEc)および硬化深度は下記の表1に示すとおりであった。

【0055】《比較例2》

(1) ビスフェノールAビス(プロピレングリコールグリシジルエーテル)エーテルを使用しなかった以外は、実施例2の(1)と同様に行って混合物を調製した(混合物の総質量3000部)。

(2) 上記(1)で得られた混合物3000部に、紫外線を遮断した環境下に、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(バンティコ社製「イルガキュア104」;光ラジカル重合開始剤)60部、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート(光カチオン重合開始剤)90部およびエチレングリコール60部を添加し、完全に溶解するまで温度25℃で約2時間混合攪拌して、光硬化性樹脂組成物(活性エネルギー線硬化性樹脂組成物)を製造した。この光硬化性樹脂組成物の粘度は25℃で300m・Paであった。

(3) 上記(2)で得られた光硬化性樹脂組成物の一部を採取して容器に入れ、紫外線の遮蔽環境下に、80℃の恒温槽に収容して粘度安定性を調べたところ、4日目に粘度が急激に上昇して攪拌が困難になった。

(4) また、上記(2)で得られた光硬化性樹脂組成物を使用して、実施例1の(4)におけるのと同じ超高速光造形システムを使用して実施例1の(4)と同様にして光学的立体造形を行って、JIS K7113に準拠したダンベル状試験片を作製した。

【0056】(5) 上記(4)で得られた試験片の引っ張り特性(引張強度、引張伸度および引張弾性率)および曲げ特性(曲げ強度および曲げ弾性率)をJISK7113に準じて測定したところ、下記の表1に示す

とおりであった。さらに、上記(4)で得られた試験片の表面硬度(ショアD硬度)をJISK6253デュロメータ法により測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

(6) さらに、上記(2)で得られた光硬化性樹脂組成物の硬化感度(重合速度)を調べるために、上記

(2)で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて上記した(4)で使用した超高速光造形システムを使用して、照射エネルギーを変化させて、1層当たりの平均造形時間2分で光造形を行ったところ、最小硬化エネルギー(臨界硬化エネルギーEc)および硬化深度は下記の表1に示すとおりであった。

【0057】《実施例3》

(1) 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート1200部、ビスフェノールAビス(プロピレングリコールグリシジルエーテル)エーテル[新日本理化社製「リカレジ」BP0-20E」;上記の一般式(I)におけるR¹、R²およびR³がメチル基で、mおよびnが1であるジエポキシ化合物]80部、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル300部、ジシクロペンタジニルジアクリレート400部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート600部、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート(光カチオン重合開始剤)45部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン30部、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン100部およびベンゾトリアゾール系硬化深度調節剤1部を温度25℃で約1時間混合攪拌して、光硬化性樹脂組成物(活性エネルギー線硬化性樹脂組成物)を製造した。この光硬化性樹脂組成物の粘度は25℃で400m・Paであった。

【0058】(2) 上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物の一部を採取して容器に入れ、紫外線の遮蔽環境下に、80℃の恒温槽に収容して粘度安定性を調べたところ、11日目まで粘度の上昇が殆どなく、12日目から粘度が増加し、13日目に攪拌が困難になった。

(3) また、上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物を使用して、実施例1の(4)におけるのと同じ超高速光造形システムを使用して実施例1の(4)と同様にして光学的立体造形を行って、JIS K7113に準拠したダンベル状試験片を作製した。

【0059】(4) 上記(3)で得られた試験片を目視により観察したところ、歪みの全くない形状の良好な造形物であった。上記(3)で得られた試験片の引っ張り特性(引張強度、引張伸度および引張弾性率)および曲げ特性(曲げ強度および曲げ弾性率)をJIS K7113に準じて測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。さらに、上記(3)で得られた試験片の表面硬度(ショアD硬度)をJISK6253デュロメータ法により測定したところ、下記の表1に示すとおり

であった。

(5) さらに、上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物の硬化感度(重合速度)を調べるために、上記

(1)で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて上記した(3)で使用した超高速光造形システムを使用して、照射エネルギーを変化させて、1層当たりの平均造形時間2分で光造形を行ったところ、最小硬化エネルギー(臨界硬化エネルギー E_c)および硬化深度は下記の表1に示すとおりであった。

【0060】《比較例3》

(1) ビスフェノールAビス(プロピレングリコールグリシジルエーテル)エーテルを使用しなかった以外は、実施例3の(1)と同様に行って光硬化性樹脂組成物(活性エネルギー線硬化性樹脂組成物)を製造した。この光硬化性樹脂組成物の粘度は25℃で380mPaであった。

(2) 上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物の一部を採取して容器に入れ、紫外線の遮蔽環境下に、80℃の恒温槽に収容して粘度安定性を調べたところ、3日目に粘度が急激に上昇して攪拌が困難になった。

(3) また、上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物を使用して、実施例1の(4)におけるのと同じ超高速*

*速光造形システムを使用して実施例1の(4)と同様にして光学的立体造形を行って、JIS K7113に準拠したダンベル状試験片を作製した。

【0061】(4) 上記(3)で得られた試験片の引っ張り特性(引張強度、引張伸度および引張弾性率)および曲げ特性(曲げ強度および曲げ弾性率)をJIS K7113に準じて測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。さらに、上記(3)で得られた試験片の表面硬度(ショアD硬度)をJISK6253デュロメータ法により測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

(5) さらに、上記(1)で得られた光硬化性樹脂組成物の硬化感度(重合速度)を調べるために、上記

(1)で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて上記した(3)で使用した超高速光造形システムを使用して、照射エネルギーを変化させて、1層当たりの平均造形時間2分で光造形を行ったところ、最小硬化エネルギー(臨界硬化エネルギー E_c)および硬化深度は下記の表1に示すとおりであった。

【0062】

【表1】

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3
【保存安定性 ¹⁾ 】 粘度上昇開始日	18日目	3日目	15日目	4日	12日目	3日
攪拌不能日	21日目	3日目	16日目	4日	13日目	3日
【硬化特性】 臨界硬化エネルギー ²⁾	20	19	22	21	17	18
硬化深度(mm)	0.25	0.26	0.28	0.27	0.15	0.16
【機械的特性】 引張強度(MPa)	60	61	68	65	72	73
引張弾性率(MPa)	2400	2380	2250	2200	2610	2620
引張伸度(%)	5	6	10	10	7	7
曲げ強度(MPa)	80	81	72	73	80	81
曲げ弾性率(MPa)	2600	2650	2300	2310	2800	2810
光硬化物の色調	薄黄色	薄黄色	薄黄色	薄黄色	薄黄色	薄黄色
光硬化物の外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好

1) 試験温度:80℃

2) 単位:mJ/cm²

【0063】上記の表1の結果から、カチオン重合性有機化合物(a)の一部としてジエポキシ化合物(I)

[ビスフェノールAビス(プロピレングリコールグリシジルエーテル)エーテル]を含有する実施例1~3の光硬化性樹脂組成物(活性エネルギー線硬化性樹脂組成物)は、保存安定性、特に高温での保存安定性に優れていて、80℃の高温下で、それぞれ17日目、14日目および11日目まで粘度上昇が生じない。しかも、ジエポキシ化合物(I)を含有する実施例1~3の光硬化性

樹脂組成物は、ジエポキシ化合物(I)を含有しない光硬化性樹脂組成物と同じように、光硬化特性に優れている。その上、実施例1~3の光硬化性樹脂組成物を用いて得られる光学的立体造形物は、比較例1~3の光硬化性樹脂組成物から得られる光学的立体造形物と同じように、機械的特性、表面硬度、外観などの点において優れている。一方、ジエポキシ化合物(I)を含有しない比較例1~3の光硬化性樹脂組成物(活性エネルギー線硬化性樹脂組成物)は、80℃の高温下で、それぞれ3日

目、4日目および3日目の粘度が急激に上昇して流動性を失った。

【0064】

【発明の効果】カチオン重合性有機化合物(a)の一部としてジエポキシ化合物(I)を含有する本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、保存安定性、経時安定性が改善され、特に高温下で保存しても粘度の上昇が少なく、流動性を保持していて、光造形などのような活性エネルギー線を用いる造形や成形加工等に円滑に用い

ることができる。さらに、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、活性エネルギー線照射して硬化した際に、解像度、造形精度、寸法精度、力学的特性、外観等に優れた光硬化物(光造形物等)を形成する。また、が得られることを見出した。また、オキセタン化合物を更に含有する本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、上記した優れた特性と併せて、活性エネルギー線に対する硬化感度の向上、および得られる光造形物や光硬化物の寸法精度の向上という効果を更に有している。